

36/34/77 (Item 77 from file: 350)
DIALOG(R) File 350:Derwent WPIX
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

001145749

WPI Acc No: 1974-19452V/197411

Polymer fibres for paper prodn - formed by ***flash*** ***evaporation***
of water-in-oil emulsions

Patent Assignee: CROWN ZELLERBACH INT INC (CROZ)

Number of Countries: 012 Number of Patents: 014

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
BE 804182	A	19740228				197411 B
NL 7311863	A	19740304				197411
DE 2343543	A	19740321				197413
FR 2198005	A	19740503				197422
DD 107087	A	19740712				197437
JP 49092318	A	19740903				197445
ZA 7305927	A	19741023				197502
JP 75019645	B	19750709				197531
CH 573986	A	19760331				197619
GB 1446034	A	19760811				197633
AT 7307497	A	19770415				197718
CA 1032328	A	19780606				197825
RO 66223	A	19790228				198022
DE 2343543	C	19831103				198345

Priority Applications (No Type Date): US 72285386 A 19720830

Abstract (Basic): BE 804182 A

Polymeric fibres are prepd. by first prepg. an emulsion contg. a soln. of the polymer in an org. liquid as the continuous phase and water droplets as the dispersion phase and then extruding the emulsion through a nozzle from a region of high to one of low pressure to cause instantaneous evapn. of the polymer. The fibres are used for producing synthetic paper and non-woven webs.

They have higher specific surface area, better dripping characteristics and mech. strength compared to similar prior art prods. formed from oil-in-water emulsions.

Derwent Class: A14; A17; A97; F09

International Patent Class (Additional): ***C08F-006/12***; D01D-005/26;

D01F-006/00; D01F-007/02; D21H-005/20



N° 804.182

Classif. Internat. : D 01 f

Mis en lecture le : 28-2-1974

Le Ministre des Affaires Économiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention ;

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle ;

Vu le procès-verbal dressé le 29 août 1973 à 15 h. 45

au Service de la Propriété industrielle ;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite : CROWN ZELLERBACH INTERNATIONAL INC.,

One Bush Street, San Francisco, California 94119, (Etats-Unis d'Amérique),

repr. par l'Office Kirkpatrick-C.T.Plucker à Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Procédé pour produire des fibres polymères,

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 30 août 1972, n° 285.386 au nom de MM. J.H. Kozlowski, P.C. Litzinger et F.J. Steffes dont elle est l'ayant droit.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 28 février 1974.

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur général.

R. RAUX

004182

MÉMOIRE DESCRIPTIF

DÉPOSÉ A L'APPUI D'UNE DEMANDE

DE

BREVET D'INVENTION

FORMÉE PAR

CROWN ZELLERBACH INTERNATIONAL INC.

pour

Procédé pour produire des fibres polymères.

Demande de brevet aux Etats-Unis d'Amérique du 30 août 1972
n° 285.386 en faveur de J.H.KOZLOWSKI, P.C.LITZINGER
et F.J.STEFFES.

7

La présente invention se rapporte à la préparation de fibres d'une qualité convenant pour la fabrication du papier et de nappes non tissées semblables.

On déjà proposé divers procédés pour préparer de
 5 telles fibres par évaporation instantanée d'un mélange d'un polymère synthétique propre à former des fibres et d'un liquide vaporisable. Lorsque le mélange est soumis à l'évaporation instantanée, il se détend durant son passage par un ajutage sous
 10 la température avant la détente étant telle que, lors de la détente, le liquide bout, c'est-à-dire qu'au moins une partie du liquide s'évapore sous la pression réduite. Des procédés suivant lesquels une solution de polymère dans un solvant est soumise à une évaporation instantanée pour la formation de fibres sont décrits
 15 dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n°3.081.519, le brevet anglais n°1.262.531 et la demande publiée de brevet allemand n°1958.609. Des procédés suivant lesquels on soumet à une évaporation instantanée une dispersion d'un polymère fondu dans de l'eau font l'objet du brevet des Etats-Unis d'Amérique n°
 20 3.402.231 et du brevet français n°1.350.931.

Pour obtenir des fibres dont la qualité est meilleure que celle des fibres obtenues par les procédés ci-dessus, on a déjà proposé de soumettre à une évaporation instantanée une "émulsion" contenant le polymère, un solvant du polymère et de l'eau.
 25 A ce propos, on peut se référer, par exemple, au brevet anglais n°1.323.174, à la demande de brevet allemand n°2.144.409 et au brevet belge de la Demanderesse n°789.808. Suivant ces procédés classiques d'évaporation instantanée d'une émulsion, le liquide subissant l'évaporation contient de l'eau comme phase continue
 30 comprenant en dispersion des gouttelettes du solvant qui constitue la phase dispersée.

La présente invention a pour but de procurer un procédé pour préparer des fibres polymères, donnant des fibres qui soit sont plus faciles à traiter pour la fabrication du papier,
 35 soit permettent d'obtenir du papier de qualité supérieure. La Demanderesse a découvert que les fibres obtenues par évaporation instantanée d'une émulsion de polymère, de solvant et d'eau sont meilleures lorsque le solvant constitue la phase continue et que l'eau constitue la phase dispersée, que dans le cas où
 40 l'eau constitue la phase continue et le solvant la phase disper-

sée.

Une émulsion inverse, c'est-à-dire une émulsion eau-dans-huile, dans laquelle l'eau constitue la phase dispersée est généralement plus difficile à obtenir que les émulsions huile-dans-eau qui sont plus fréquentes et la Demanderesse a établi qu'il est possible d'obtenir et de soumettre à une évaporation instantanée des émulsions eau-dans-huile contenant un polymère et que l'évaporation instantanée d'une émulsion inverse conduit à de très bonnes fibres.

10 Il est surprenant que l'évaporation instantanée d'une émulsion eau-dans-huile contenant un polymère permette d'obtenir un produit qui consiste en fibres relativement distinctes plutôt qu'en mèches continues. La plupart des procédés classiques tendent à donner des mèches continues, ce qui est indésirable lorsqu'15 que le produit fibreux est destiné à la fabrication de nappes non tissées.

Ainsi suivant la présente invention, on forme d'abord un mélange contenant (i) un polymère, (ii) un liquide organique propre à dissoudre ou à gonfler le polymère et (iii) de l'eau, 20 puis on soumet le mélange à une évaporation instantanée, à une température au moins suffisante pour que le polymère soit gonflé par le liquide, depuis une zone de pression élevée jusque dans une zone de moindre pression de manière que le liquide organique s'évapore et que le polymère précipite sous forme de fibres qui 25 peuvent être raffinées avec une relative facilité et être façonnées en nappes de papier suivant les techniques classiques, le procédé de l'invention se distinguant par le fait que l'eau est mélangée avec le polymère et le liquide organique de manière à être dispersée à l'état de gouttelettes dans une phase continue qui comprend 30 le polymère et le liquide organique.

De préférence, le polymère est dissous dans le liquide de sorte que le mélange formé durant le premier stade du procédé, qui est soumis à l'évaporation instantanée au cours du second stade du procédé, comprend une émulsion dont la phase dispersée 35 est l'eau et dont la phase continue est la solution.

De préférence, le polymère est un polymère thermoplastique et l'invention trouve sa plus grande utilité pour la préparation de fibres à partir d'une polyoléfine.

Pour des raisons qui ne sont pas totalement élucidées 40 jusqu'à présent, la Demanderesse a découvert que les fibres ob-

tenues par le procédé de l'invention tendent à avoir de meilleures propriétés que celles des fibres obtenues par évaporation instantanée d'un mélange comparable dont la solution de polymère constitue la phase dispersée dans de l'eau.

5 Une comparaison détaillée des propriétés est faite ci-après, cependant il peut être établi en résumé qu'en comparaison des fibres obtenues par évaporation instantanée d'un mélange comparable dans lequel l'eau constitue la phase continue, les fibres obtenues par le procédé de la présente invention tendent
10 à avoir une surface spécifique plus élevée, un plus grand facteur d'égouttage et une résistance mécanique plus grande et à donner des feuilles de papier dont les propriétés sont généralement supérieures. Ces meilleures propriétés des fibres sont non seulement étonnantes mais de plus significatives du fait que
15 ces propriétés sont essentielles pour l'obtention d'une pâte convenant pour la papeterie. Une surface spécifique plus élevée confère une plus grande blancheur et une plus grande brillance aux fibres et un meilleur pouvoir d'adsorption. Une meilleure résistance mécanique, par exemple une meilleure résistance à
20 la rupture, à la déchirure et à l'arrachage entre autres, rendent également ces fibres plus compétitives avec les pâtes cellulosiques naturelles.

De plus, conformément au procédé de la présente invention, il est possible d'obtenir de telles fibres améliorées ayant
25 une teneur relativement faible en fragments de polymère et en faisceaux de fibres. Une faible teneur en fragments de polymère et en faisceaux de fibres est essentielle pour que les fibres conviennent pour la fabrication de divers papiers tels que le papier d'imprimerie, du fait que la pression des rouleaux dans
30 les procédés de papeterie conduit à ce que ces fragments et faisceaux donnent des poivrages transparents dans le papier.

Le polymère utilisé dans le procédé de la présente invention est de préférence un polymère thermoplastique propre à former des fibres. On qualifie de "propre à former des fibres"
35 aux fins de l'invention un polymère qui peut donner des fibres suivant les procédés de filage classiques. Il est préférable de prendre des polyoléfines cristallines ou partiellement cristallines, comme du polyéthylène basse pression (de type Ziegler-Natta), du polypropylène isotactique ou partiellement isotactique et des
40 copolymères de l'éthylène et du propylène. Les polybutènes et

polyméthylpentènes sont d'autres exemples de polyoléfinés convenant aux fins de l'invention. Les polyesters et polyamides cristallins ou partiellement cristallins conviennent également. Des polymères non cristallins tels que les polycarbonates, les polysulfones, le
5 poly(chlorure de vinyle), le poly(méthacrylate de méthyle), le polyacrylonitrile et le polystyrène peuvent également être pris. On peut choisir de plus des mélanges des polymères ci-dessus entre eux ainsi qu'avec d'autres polymères.

Les polyoléfinés préférées sont celles ayant une vis-
10 cosité intrinsèque de plus d'environ 0,7 dl/g, ce qui pour le polyéthylène correspond à un poids moléculaire moyen viscosimétrique de plus d'environ 30.000 à 40.000.

Les polymères utilisés aux fins de l'invention peuvent se présenter sous forme de poudres ou de comprimés séchés,
15 mais de préférence se présentent sous forme d'un gâteau humide, d'une suspension ou d'une solution de la polyoléfine dans le solvant de réaction telle qu'on peut l'obtenir après la polymérisation.

De manière générale, le liquide organique utilisé
20 dans le procédé de l'invention peut être tout hydrocarbure aliphatique, aromatique ou cyclique substitué ou non qui est un solvant du polymère à température et sous pression élevées, qui est relativement inerte dans les conditions opératoires, qui a de préférence un point d'ébullition sous la pression atmosphérique
25 inférieur au point de ramollissement du polymère et qui est sensiblement non miscible à l'eau ou forme une solution de polymère qui est sensiblement non miscible à l'eau. Le solvant peut être liquide ou gazeux à la température ambiante et sous la pression atmosphérique. Il est préférable que ce solvant soit
30 liquide à la température et sous la pression normales, car, au cas contraire, le système après la zone d'évaporation instantanée peut devoir être mis sous pression. Des exemples de solvants convenables sont les hydrocarbures aromatiques, comme le benzène et le toluène; les hydrocarbures aliphatiques comme le butane, le
35 pentane, l'hexane, l'heptane, l'octane et leurs isomères et homologues; les hydrocarbures alicycliques, comme le cyclohexane; les hydrocarbures chlorés, comme le chlorure de méthylène, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le chlorure d'éthyle et le chlorure de méthyle; les alcools supérieurs; les esters; les
40 éthers; les cétones; les nitriles; les amides; les composés fluorés,

804 180

comme les hydrocarbures fluorés; le nitrométhane, et les mélanges des solvants ci-dessus entre eux et avec d'autres solvants.

Le mélange polymère-solvant-eau de la présente invention peut, d'après la concentration en eau, être formé suivant
5 diverses techniques. Il est possible de prendre une solution du polymère dans un solvant, telle que celle obtenue lors d'une polymérisation en solution, soit à la même concentration de polymère dans le solvant, soit sous forme diluée, soit encore sous
10 forme concentrée, puis d'ajouter l'eau à la solution ou vice versa. De manière générale, pour un tel mode opératoire, on recourt à de l'eau chaude en vue d'empêcher la précipitation du polymère. En variante, on peut prendre une suspension de particules polymères dans le solvant, telle qu'une suspension obtenue
15 par polymérisation en suspension, puis ajouter à la suspension la quantité convenable d'eau ou vice-versa. En variante encore, il est possible de prendre une poudre sèche ou des granules ou bien un gâteau humide, comme on pourrait l'obtenir à un stade quelconque de l'élimination du solvant dans l'usine de production du polymère, puis mélanger les quantités convenables de solvant
20 et d'eau avec le polymère sec dans un ordre quelconque.

Comme expliqué ci-après, il est avantageux que le solvant soit présent avant l'addition de l'eau du fait que l'addition de l'eau au solvant et non l'inverse contribue à assurer
25 que le solvant ou la solution de polymère constitue la phase continue du mélange résultant. Cette dernière constatation est importante lorsqu'on prend une quantité d'eau qui est proche de la limite à laquelle a lieu l'inversion, c'est-à-dire proche de la valeur pour laquelle l'eau constitue la phase continue. Lorsque la quantité d'eau est sensiblement inférieure à cette
30 quantité limite pour l'inversion et en particulier lorsqu'elle représente moins de 30% du volume du mélange, il est possible de choisir toute technique de mélange ou tout ordre d'addition avantageux.

La concentration en polymère par rapport au solvant
35 n'est pas critique, du fait que le solvant est présent en quantité de plus de 100% du poids du polymère qui est suffisante pour conférer une viscosité à la température de dissolution permettant la manipulation aisée, c'est-à-dire une viscosité de moins d'environ 500 poises. De manière générale, la concentration
40 en polymère varie d'environ 2 à 30% du poids du solvant et

004 102

du polymère au total et est de préférence d'environ 5 à 15% en poids.

L'une des fonctions de l'eau est de réduire la température de la masse fibreuse dans la zone immédiatement en aval de l'ajutage. L'addition d'eau augmente la tension de vapeur totale du système, ce qui diminue son point d'ébullition. En pratique cependant, l'eau doit être présente à raison d'au moins environ 1% et de préférence de plus de 10% du volume du mélange de solvant et d'eau. En abaissant ainsi le point d'ébullition du mélange, on réduit la température de la masse fibreuse formée lors de l'évaporation instantanée et on améliore les propriétés des fibres résultantes pour la fabrication du papier.

Une autre fonction de l'eau est de servir de véhicule pour un agent hydrophile dispersant dans l'eau pour les fibres à former. La Demanderesse a découvert qu'il est le plus avantageux que l'agent dispersant dans l'eau soit présent durant l'évaporation instantanée et la précipitation du polymère fibreux. La présence de l'agent dispersant dans l'eau sur les fibres obtenues par le procédé de l'invention est avantageuse, les meilleurs de ces agents étant ceux qui pourraient être jugés comme indésirables pour une émulsion eau-dans-huile. Néanmoins, il est préférable que de tels agents hydrophiles dispersants dans l'eau soient présents dans le mélange avant l'évaporation instantanée. Une quantité équivalente du même agent, ajoutée à un stade ultérieur aux fibres déjà formées, ne confère pas à celles-ci le même degré d'aptitude au raffinage. L'eau doit donc être présente en quantité suffisante pour véhiculer l'agent hydrophile en quantité propre à conférer au polymère fibreux l'aptitude voulue à la dispersion dans l'eau, de préférence à l'état de solution. L'eau peut être présente en quantité supérieure à cette quantité minimale requise pour véhiculer l'agent, de manière à conférer à la solution ou dispersion aqueuse de l'agent une viscosité convenable, c'est-à-dire que la solution ou dispersion aqueuse de l'agent dispersant dans l'eau ne peut être visqueuse au point de poser des difficultés de manipulation ou pour son incorporation à la solution de polymère sous forme d'une phase dispersée. De plus, l'eau peut favoriser la réduction de la viscosité du mélange jusqu'à une valeur inférieure à celle de la solution de polymère seule, ce qui

pour l'atteindre une concentration plus élevée en polymère. De manière générale, la viscosité de la solution aqueuse et/ou du mélange doit être inférieure à environ 500 poises à la température envisagée.

5 Une autre fonction de l'eau est d'apporter l'énergie ou enthalpie requise pour favoriser la vaporisation du solvant durant l'évaporation instantanée, du fait qu'il est indésirable que la température soit suffisamment élevée pour que l'énergie apportée au solvant seul assure sa vaporisation complète. Cependant, la quantité d'eau ne peut être importante au point de nécessiter un apport excessif de chaleur pour l'obtention de la température voulue pour l'évaporation instantanée, c'est-à-dire que lorsque la quantité d'eau requise pour une viscosité convenable a été déterminée, il est possible d'incorporer un supplément d'eau dans 10 une certaine mesure du fait que celle-ci favorise l'abaissement de la viscosité du mélange et la vaporisation du solvant, mais cette quantité supplémentaire ne peut être élevée.

La quantité d'eau requise pour les fonctions ci-dessus est toujours inférieure à celle à laquelle a lieu l'inversion, 20 c'est-à-dire pour laquelle l'eau devient la phase continue du mélange. Une condition nécessaire pour assurer que le liquide ou la solution organique constitue la phase continue est que la proportion d'eau dans le mélange soit relativement faible. Si la proportion d'eau est de plus d'environ 70%, il est 25 très difficile de former une émulsion eau-dans-huile même si on le désire. Même pour des proportions quelque peu inférieures en eau, à savoir de plus de 60%, toutes les techniques classiques de mélange tendent à donner une émulsion huile-dans-eau. A mesure que la proportion d'eau diminue, il devient plus facile 30 de former une émulsion eau-dans-huile. Pour les mélanges dans lesquels l'eau tend à constituer une phase continue plus stable, il est intéressant de recourir à des techniques de mélange spéciales pour que l'eau constitue la phase discontinue moins stable. Des techniques convenables sont familières aux spécialistes et 35 sont décrites, par exemple, dans le volume 8 de l'ouvrage de Kirk-Othmer intitulé "Encyclopaedia of Chemical Technology", 2e édition révisée.

Une technique préférée pour l'obtention d'une émulsion eau-dans-huile, lorsque la proportion d'eau est suffisante pour que l'eau ou le liquide organique puisse constituer la phase continue, 40 comprend l'addition de l'eau au liquide à un débit faible, suffi-

004.100

samment pour que même à l'endroit de l'addition, il n'existe pas d'excès local d'eau par rapport au liquide organique et à l'émulsion déjà formée, avec agitation du mélange en vue de la dispersion de l'eau en gouttelettes à mesure de son addition.

- 5 L'addition de l'eau peut être maintenue suffisamment graduelle par mesure de la conductivité électrique du liquide organique, puis vérification de la conductivité en vue de déterminer si l'allure d'addition dans les conditions d'agitation données permet que la conductivité reste inférieure à deux fois
10 la conductivité initiale.

Il est intéressant d'appliquer des techniques de mélange spéciales, dans les cas où l'eau doit représenter environ 30% en volume ou davantage du mélange formé. Spécifiquement, lorsque la quantité d'eau utilisée est d'environ 30%
15 en volume ou davantage, il est avantageux de former d'abord une solution du polymère et du solvant, puis d'ajouter de l'eau à cette solution sous vive agitation. A ce propos, par "solution de polymère", on entend le mélange de polymère gonflé ou dissous résultant de l'incorporation du solvant au polymère, d'habitude
20 à température élevée. Il est de plus intéressant que toute la masse du mélange soit soumise de manière continue à une telle agitation tant pendant qu'après l'addition de l'eau. L'appareil de mélange peut être construit de manière à assurer une telle agitation uniforme et vive, par exemple en raison de la configuration de la cuve, de la présence de déflecteurs et de la conception de l'agitateur. De la sorte, il est possible d'éviter
25 l'existence de régions subissant une très faible agitation, ce qui pourrait provoquer une inversion de phase.

Il est préférable d'exécuter ce mélange cependant
30 que l'eau et la solution de polymère sont relativement chaudes. Avantageusement, la solution de polymère se trouve à une température supérieure à la température de dissolution à l'état fondu et l'eau à ajouter se trouve à une température suffisamment élevée pour que le mélange reste à une température
35 supérieure à cette température de dissolution à l'état fondu pendant et après l'addition de l'eau. Ce mode opératoire contribue à empêcher l'inversion des phases durant l'addition de l'eau.

Si on laisse séparer la phase aqueuse et la phase
40 de solution de polymère pendant ou après l'addition de l'eau,

204.180

il peut s'ensuivre une inversion des phases. Pour éviter la séparation des phases, il est possible d'ajouter l'eau à une allure lente et de maintenir une agitation vive pendant, de même qu'après l'addition de l'eau. Comme déjà indiqué,

5 l'eau est de préférence ajoutée graduellement à un débit tel qu'elle est rapidement mélangée de manière uniforme dans la solution de polymère. En d'autres termes, l'eau ne peut être ajoutée à un débit supérieur à celui permettant la dispersion en gouttelettes dans la phase continue de solvant et de polymère.

10 Lorsque le mélange contient environ 30% ou moins d'eau, il se forme préférentiellement une émulsion eau-dans-huile et il n'est pas nécessaire d'ajouter l'eau au liquide organique. Aux faibles concentrations en eau, il est même possible de mélanger les deux liquides et de les agiter ensuite ou bien d'ajouter la
15 solution (ou une suspension de particules polymères dans un liquide organique) à l'eau.

Ainsi, dans les exemples 1 à 6 ci-après, pour lesquels la teneur en eau n'est que de 16%, on n'applique aucune technique de mélange spéciale. Dans l'essai n°1 de l'exemple 7, dans lequel
20 la concentration en eau est de 40%, on ajoute l'eau graduellement à la solution. En fait cependant, on préfère aux fins de l'invention des concentrations en eau de l'ordre de 40 à 50% malgré que des précautions supplémentaires doivent être prises pour assurer que l'eau constitue la phase discontinue.

25 Lors d'une évaporation instantanée exécutée en continu, à mesure qu'une partie du mélange ainsi formé subit l'évaporation instantanée à travers un ajutage, des suppléments de solution de polymère et d'eau peuvent être ajoutés de manière continue sous agitation au restant du mélange dans les proportions convenables
30 indiquées ci-dessus, en vue du maintien de l'eau comme phase continue dans le mélange.

L'une des particularités de la présente invention est qu'il ne s'est pas révélé nécessaire de former une émulsion stable, ce qui évite la nécessité d'ajouter des émulsionnants.
35 Cependant, il entre dans le cadre de la présente invention d'incorporer au mélange des agents améliorant l'aptitude à la dispersion dans l'eau du polymère fibreux formé lors de l'évaporation instantanée. Ces agents sont de préférence des composés de haut poids moléculaire hydrosolubles ou partiellement hydrosolubles.
40 Cependant, ils peuvent également être des composés qui sont solu-

- bles ou partiellement solubles dans le solvant. Certains de ces agents peuvent être appelés "émulsionnants", cependant ils sont employés en quantité juste suffisante pour conférer l'aptitude voulue à la dispersion et non dans les quantités normalement requises pour la formation d'une émulsion stable. En fait, comme les agents dispersants dans l'eau sont quelque peu hydrophiles, ils ne sont pas du type normalement utilisé pour la formation d'une émulsion eau-dans-huile, c'est-à-dire que, pour la formation d'une émulsion eau-dans-huile, on recourrait normalement à un émulsionnant hydrophobe ou lipophile ayant un indice d'équilibre hydrophile-lipophile relativement faible. La quantité d'agent dispersant dans l'eau utilisée peut varier d'environ 0,1 à 195 du poids du polymère, mais est de préférence d'environ 0,1 à 5 % en poids. L'agent dispersant dans l'eau préféré est un alcool polyvinyle que d'un degré d'hydrolyse de plus d'environ 77% et de préférence de plus d'environ 85%, dont la viscosité en solution aqueuse à 45 à 20°C est de plus d'environ 2 centipoises. L'alcool polyvinyle est de préférence ajouté avec l'eau lors de la formation du mélange. Des exemples d'autres agents dispersants dans l'eau qui comprennent sont la gomme de cyamopsis cationique, l'amidon cationique, l'amidon de pomme de terre, la méthylcellulose et le copolymère du styrène et de l'acide maléique vendu sous le nom de Lytron 831.

- Les constituants du mélange peuvent être introduits dans une cuve quelconque appropriée permettant le chauffage jusqu'à une température élevée et sous une pression élevée. De manière générale, on recourt à un autoclave. Il est cependant important que la cuve utilisée soit munie d'un dispositif de mélange ou d'agitation propre à maintenir le mélange dans un état constant d'agitation du fait qu'on ne forme pas d'émulsion stable et qu'au repos, le mélange se sépare rapidement en deux phases distinctes.

- Les constituants, chauffés jusqu'à une température appropriée, sont alors soumis à une agitation pour la constitution d'un mélange dans lequel l'eau est présente à l'état de phase dispersée ou discontinue dans une phase continue de solution de polymère. La température est de préférence supérieure à la température de dissolution à l'état fondu du polymère dans le solvant utilisé. On détermine la température de dissolution à l'état fondu d'un polymère quelconque dans un solvant en introduisant en faibles concentrations le polymère (par exemple, à raison

804 182

de 0,1 et 1,0% en poids) dans le solvant dans une ampoule qu'on scelle et qu'on place dans un bain d'huile. On élève lentement la température du bain d'huile, par exemple à raison de 10°C par heure, jusqu'à disparition de la dernière trace de polymère. Cette

5 température est définie comme étant la température de dissolution à l'état fondu. Dans certains cas, il peut être intéressant de travailler à une température inférieure à la température de dissolution à l'état fondu, auquel cas le polymère doit être présent au moins à l'état gonflé.

10 La température maximale choisie doit être inférieure à la température critique du solvant et/ou à la température de décomposition du polymère. Cependant, il est préférable de prendre des températures quelque peu moins élevées. Pour le polyéthylène et le polypropylène, il est préférable de travailler à

15 une température d'environ 120 à 180°C et le plus avantageusement d'environ 130 à 160°C.

La pression dans la cuve contenant le mélange chauffé est de préférence sensiblement la pression spontanée. Des pressions, sensiblement supérieures à la pression spontanée ne sont

20 pas nécessaires et, pour un ajutage d'une configuration déterminée, peuvent conduire à une médiocre formation de fibres. Il peut être intéressant de recourir à un gaz inerte, comme l'azote, durant l'évaporation instantanée en vue de maintenir la vitesse du mélange à travers l'ajutage à une valeur relativement constante.

25 L'évaporation instantanée est de préférence exécutée au moyen d'un ajutage (qui par définition présente une certaine longueur) plutôt que d'un orifice à bord net (qui par définition ne présente pas de dimension longitudinale) du fait que la

30 Demanderesse a découvert qu'il est fort intéressant d'exercer un cisaillement sur le mélange et en particulier sur le polymère constitutif, immédiatement avant l'évaporation instantanée. Ce cisaillement favorise la formation des fibres et améliore les propriétés des fibres pour la papeterie. L'ajutage peut être de section circulaire ou non et peut être annulaire.

35 On assure l'évaporation instantanée en faisant passer le mélange de polymère, de solvant et d'eau dans l'ajutage jusque dans une zone de moindre pression. De préférence, la pression dans cette zone de moindre pression est sensiblement égale ou inférieure à la pression atmosphérique du fait que plus la pres-

40 sion est élevée, plus la température du produit fibreux est élevée

804 180

lors de sa formation. De manière générale, la pression absolue de l'émulsion avant l'évaporation instantanée jusque dans la zone de moindre pression doit être de moins d'environ $4,5 \text{ kg/cm}^2$ et est de préférence de moins d'environ 2 kg/cm^2 .

5 On exécute l'évaporation instantanée de manière sensiblement adiabatique, bien que ce mode opératoire puisse être modifié quelque peu.

Durant l'évaporation instantanée, le polymère est précipité sous forme de "houilles" fibreuses, c'est-à-dire une aggrégation lâche de fibres qui est parfois continue.

10 Suivant une forme de réalisation préférée de la présente invention, on introduit de la vapeur d'eau sous basse pression, à savoir sous une pression de moins d'environ $1,4 \text{ kg/cm}^2$ dans la zone d'évaporation instantanée ultérieure contenant les

15 nouilles fibreuses en vue de débarrasser celles-ci du solvant résiduel. Cette opération peut être effectuée dans une cuve ou, de préférence, dans un conduit immédiatement en aval de l'ajutage.

Les nouilles fibreuses sont collectées dans un réservoir convenable qui de préférence permet la séparation du solvant

20 vaporisé.

Lors d'une opération à l'échelle industrielle, les nouilles fibreuses sont diluées avec de l'eau jusqu'à une consistance appropriée de moins d'environ 5% et de préférence de moins de 2% en poids, puis sont amenées à l'état de suspension

25 aqueuse dans un raffineur à disque de manière que les fibres se retrouvent sous la forme convenant au mieux pour la papeterie. Le raffinage des nouilles fibreuses provoque la séparation de chaque fibre et permet également l'ajustement de la longueur des fibres. Il est généralement intéressant de faire passer plusieurs

30 fois les fibres dans le raffineur. Le raffinage sur disque des nouilles fibreuses n'est pas essentiel cependant.

Après le raffinage, les fibres peuvent être diluées jusqu'à la consistance convenable et être transformées en nappes de papier synthétique les contenant seules ou bien en mélange

35 avec des fibres cellulosiques normales pour la papeterie. En variante, les fibres peuvent être débarrassées de l'eau, pressées en balles, emmagasinées et envoyées alors à leur utilisateur.

La description ci-dessus illustre un procédé exécuté par charges séparées, suivant lequel on prépare dans une cuve

40 venable le mélange de polymère, de solvant et d'eau, mais il est

possible également de préparer le mélange de manière continue...
 par incorporation en continu de la solution de polymère à de
 l'eau surchauffée dans un dispositif de mélange monté
 dans le système, juste avant l'évaporation instantanée à travers

5 l'ajutage.

- Il est possible de déterminer si l'eau est présente
 à l'état de phase continue ou discontinue de la manière suivante.
 On forme le mélange à la température convenable et sous la pres-
 sion voulue en assurant le degré d'agitation normalement utilisé.
- 10 On immerge, dans le mélange liquide, des électrodes qui consistent
 en deux métaux conducteurs qui sont séparées d'une distance d'en-
 viron 12,7 mm ou davantage. On connecte les électrodes aux pôles
 d'une batterie et on enregistre le signal engendré au moyen d'un
 enregistreur connecté en série avec les électrodes. Le signal
- 15 engendré est directement proportionnel à la conductance du mélange.
 On peut ajouter à l'eau une trace d'une matière ionisable, comme
 du chlorure de sodium, en vue de favoriser la conductibilité de
 l'eau. Lorsque l'eau constitue la phase discontinue, on obtient
 pour la conductance une valeur très faible sinon nulle, c'est-à-
- 20 dire à peu près la même conductivité que pour la phase de polymère
 et de solvant du mélange.

Il est donc évident que pour former le mélange re-
 quis dans lequel l'eau constitue la phase discontinue, la vi-
 tesse d'agitation est avec avantage suffisamment élevée pour main-
 tenir la conductivité du mélange à peu près à la valeur de la
 conductivité de la solution de polymère. De même, pour former
 des mélanges dans lesquels la concentration en eau est de manière
 avantageuse élevée au point qu'il se forme de préférence un sys-
 tème dans lequel l'eau constitue la phase continue, l'eau doit

30 être ajoutée à la solution de polymère à une allure suffisamment
 progressive pour maintenir la conductivité du mélange à peu près
 à la valeur de celle de la solution de polymère.

D'autres techniques appropriées pour déterminer si
 l'on obtient une émulsion huile-dans-eau ou eau-dans-huile sont

35 décrites aux pages 146 et 147 du volume 8 de l'ouvrage de
 Kirk-Othmer intitulé Encyclopaedia of Chemical Technology, 2e
 édition révisée, 1965.

EXEMPLE 1 -

On prend une cuve de dissolution de 3.000 litres doublée

40 de verre, munie de déflecteurs et d'un agitateur de 5,6 kW disposé

004.100

centralement sur lequel sont montées deux turbines à 4 pales. la turbine inférieure a une envergure de 69 cm et la turbine supérieure de 48 cm. On fait fonctionner l'agitateur tout au long de l'essai. On introduit dans la cuve 227 litres d'eau contenant 1% en poids d'alcool polyvinylique (vendu par la Société Monsanto sous le nom de Gelvatol dont la viscosité est de 4 à 6 centipoises et le degré d'hydrolyse de 87,7 à 89%), sur base du poids du polyéthylène à utiliser, après quoi on introduit 45,4 kg de polyéthylène haute densité d'une viscosité intrinsèque de 1,4 dl/g et d'un indice de fluidité à l'état fondu de 5,5 (vendu sous le nom de Mitsui 2.200P). On ferme la cuve et on ajoute 1.135 litres de n-hexane. Le rapport volumique de l'eau à l'hexane du mélange est de 1:5 et la concentration en polyéthylène est de 40 g par litre d'hexane. On chauffe alors le contenu de la cuve jusqu'à 130-135°C sous une pression de 8,4 kg/cm² au manomètre. On ouvre alors un robinet au fond de la cuve et on introduit le mélange par une conduite de 76 mm de diamètre et de 13 cm de longueur jusqu'à une valve de débit à angle de type Valtek dont le passage a un diamètre de 9,5 mm et une longueur de 7 mm. Un bouchon en forme de douille dans le passage de la valve délimite un anneau avec la paroi du passage. On ouvre la valve d'environ un quart de tour. Le mélange s'écoule dans l'anneau qui constitue l'ajutage pour l'évaporation instantanée, à raison de 180 g de polyéthylène par minute. Le mélange subit l'évaporation instantanée dans une conduite d'un diamètre de 25 mm. A une distance d'environ 15 cm après l'ajutage, on introduit de la vapeur d'eau sous basse pression, à savoir sous 0,7 kg/cm² au manomètre, dans la conduite de 25 mm en vue d'entraîner le solvant qui n'a pas été précédemment évaporé de manière instantanée des nouilles fibreuses. A une distance d'environ 5,4 m de l'ajutage, la conduite de 25 mm de diamètre débouche dans une cuve pour la séparation des vapeurs qui sont prélevées au sommet de la cuve. On introduit de l'eau de dilution à 85°C au sommet de la cuve pour la séparation des vapeurs, à raison d'environ 19 litres par minute. L'eau et les nouilles fibreuses tombent au fond de la cuve pour la séparation des vapeurs et sont introduites à une température de 80 à 90°C avec une consistance d'environ 1% dans un raffineur de Jones à double disque d'un diamètre de 30,5 cm muni de platines du type brossantes (de type Jones 1, 1, 1,5, +10°). On fait tourner les disques à 2.117 tours par minute avec une aisance de 0,10 ± 0,10 cm. On soumet les fibres

004185

On mélange une autre partie encore des fibres de polyéthylène avec une pâte kraft blanchie présentant un indice d'égouttage, suivant la norme canadienne, de 410 ml dans le rapport de 40% en poids de fibres de polyéthylène pour 60% en poids de fibres kraft. On raffine le mélange résultant dans un raffineur Jordan pour obtenir un mélange présentant un indice d'égouttage, suivant la norme canadienne, de 250 ml qu'on façonne en un papier sur une machine. On fait fonctionner la machine à papier avec deux températures pour la liaison thermique, à savoir 107°C et 135°C sur la feuille. Les nappes de papier résultantes ont les propriétés suivantes:

TABLEAU IC

Propriétés		Température pour la liaison thermique	
		107°C	135°C
15	Force, en g/m ²	66,6	63,3
	Calibre, en mm	0,132	0,11
	Poids spécifique, en g/cm ³	0,504	0,573
	Résistance à la déchirure, en g/feuille	SM 23	24
20		ST 26	27
	Résistance en traction, en kg/15 mm	SM 2,93	3,11
		ST 1,49	1,70
	Allongement, %	SM 1,6	1,7
		ST 3,5	3,8
25	AET, en kg.cm/cm ²	SM 0,019	0,020
		ST 0,025	0,032
	Résistance au pliage (essai MIT)	SM 3	7
		ST 2	3
30	Raideur, en g/cm (essai Taber)	SM 1,17	0,96
		ST 0,46	0,45
	Liaison interne Scott, en kg.cm/cm ² x 10 ⁻³	152	285
	Lissé (essai Sheffield), en cm ³ /minute	CT 328	327
		CF 352	293
35	Porosité (essai Sheffield), en cm ³ /minute	249	278
	Absorption d'huile, en %	45	32
	Colorant code, en secondes	CT 0	2,1
		CF 0	1,6
40			

004 130

TABLEAU IC (suite)

Propriétés		Température pour la liaison thermique	
		107°C	135°C
5	Brillance (à l'Elrepho n°8), en %	85,4	80,9
	Opacité, en %	80,4	69,1
	Coefficient de diffusion	408	253
	Longueur de rupture, en m	2.931	3.271
	SM		
	ST	1.492	1.786
10	<u>Note</u>		
	CT = côté toile	SM = sens machine	
	CF = côté feutre	ST = sens travers	
	Calibre = épaisseur déterminée sous une pression donnée et dans un appareil spécifié.		
15	Dans l'exemple ci-dessus et dans les exemples ci-après, la force, le calibre, la résistance à la déchirure, la résistance au pliage et le poids spécifique des feuilles de papier à la main sont déterminés suivant la norme TAPPI T-220. Pour les feuilles formées sur la machine à papier, la force est déterminée suivant la		
20	norme TAPPI T-410, le calibre suivant la norme TAPPI T-411, la résistance à la déchirure suivant la norme TAPPI T-410, la résistance au pliage suivant la norme TAPPI T-511 et le poids spécifique suivant la norme TAPPI T-426. La résistance en traction, l'allongement, l'absorption d'énergie en traction (AET) et la longueur		
25	de rupture, tant pour le papier à la main que pour le papier fait à la machine, sont déterminés suivant la norme TAPPI T-494. La raideur pour les deux types de papier est déterminée suivant la norme TAPPI T-489-70. La brillance à l'Elrepho n°8 pour les deux types de papier est déterminée suivant la norme TAPPI T-525. Le		
30	lissé pour les deux types de papier est déterminé suivant l'essai de routine de vérification TAPPI n°285. L'absorption d'huile est déterminée pour les deux types de papier suivant l'essai de routine de vérification TAPPI N°26 (1966). L'opacité et le coefficient		
35	de diffusion sont déterminés pour les deux types de papier suivant la norme TAPPI T-425. D'autres essais sont réalisés en fonction de la machine utilisée pour les essais, de la manière classique en papeterie. Le facteur d'égouttage qui est en étroite corrélation avec la surface spécifique hydrodynamique des fibres et est plus étroitement relié aux propriétés d'égouttage des fibres à		
40	utiliser en papeterie que la surface spécifique d'adsorption des		

à qui on passe en total dans le raffineur, la température pour
 est de 40 à 50°C. On ajoute un supplément
 de 1% de l'alcool polyvinyle vendu sous le nom de
 alcool 40-10, sur base du poids du polyéthylène, dans le réservoir
 d'alimentation et on soumet l'ensemble à une circulation passe pour
 une minute des platines de 0,25-0,10 cm. Les dimensions des fibres
 de polyéthylène présentent la répartition ci-après, suivant la
 norme TAPPI 1433A:

TABLEAU 1A

10	Retenue au tamis à	% en poids
	mailles de	
	0,84	10,3
	0,50	33,8
	0,23	23,8
	0,10	17,4
15	0,053	5,0
	< 0,053	9,7

Les fibres présentent un facteur d'égouttage de 0,24 se-
 conde par g.

On forme du papier à la main avec une partie des fibres
 résultantes conformément à la norme TAPPI 1-205 m-58, mais avec
 un pressage à l'état humide de 28 kg/cm² et avec une liaison
 à chaud exécutée à 121°C sous la pression minimale. On mélange
 25 une autre partie des fibres dans le rapport 50/50 avec une pâte
 kraft blanchie d'un indice d'égouttage, suivant la norme canadienne,
 de 410 ml et on en forme du papier à la main suivant la même
 technique. On essaie les feuilles de papier à la main résultantes
 pour obtenir les résultats ci-après:

TABLEAU 1B

30	Propriétés	100%	Mélange à 50%
		61,2	61,2
	Force, en g/m ²	0,36	0,48
	Poids spécifique, en g/cm ³	83,4	78,9
	Opacité, %	88,9	84,4
35	Brillance (à l'Elrepho n°8), en %	139	2.416
	Longueur de rupture, en m	0,06	34,3
	AET, en kg.cm/cm ²	14	90
	Liaison interne, en unités Scott	6	28
	Résistance à la déchirure, en g par feuille		
40	AET = absorption d'énergie en traction (=ténacité).		

gaz, est déterminé en substance suivant l'essai TAPPI T221 OS-63 si ce n'est en ce qui concerne une légère variante dans la méthode de calcul. En résumé, on pèse et on disperse dans l'eau environ 10 g d'un échantillon de fibres. On introduit alors la suspension dans les moules à feuille normalisés et on ajoute de l'eau jusqu'à la marque. On agite la suspension sous l'effet de 4 allers et retours de l'agitateur normalisé qu'on retire alors. On mesure la température de l'eau dans le moule et on ouvre le robinet d'égouttage. On détermine la durée entre l'ouverture du robinet et le premier bruit de suction. On répète l'opération avec de l'eau uniquement, c'est-à-dire en l'absence de fibres dans le moule à feuille et on détermine la température et le temps d'égouttage. On calcule alors le facteur d'égouttage en secondes par g de la manière suivante:

$$FE = \frac{(\bar{D} + 0,3 (\frac{1}{V_T} - 1) (D - 4))}{P} - (\bar{d} + 0,3 (\frac{1}{V_T} - 1) (d - 4))$$

où FE = facteur d'égouttage, en secondes par g,
 D = temps d'égouttage avec la pâte dans le moule, en secondes
 d = temps d'égouttage sans pâte dans le moule, en secondes
 V_T = viscosité de l'eau à la température T
 P = poids des fibres utilisées dans l'essai, en g

La grandeur $(\frac{1}{V_T} - 1)$ est donnée en tableau dans la norme précitée TAPPI T221 OS-63. Cette grandeur est multipliée par 0,3 qui est un facteur déterminé de manière empirique pour les fibres de la présente invention.

EXEMPLE 2 -

On répète les opérations de l'exemple 1 sauf en ce qui concerne les points ci-après:

a) la concentration en polyéthylène est de 80 g/litre,
 b) on fait passer le mélange à travers l'ajutage à raison de 250 g par minute et

c) les conditions de raffinage sont les suivantes:

1) la première passe est exécutée à 80-90°C avec une aisance des platines de 0,10 mm et

2) les passes 2 à 6 sont exécutées à une température de 40 à 50°C pour une aisance des platines de 0,10 cm.

On n'ajoute pas de supplément d'alcool polyvinylique. Les fibres résultantes présentent la répartition de

804 182

dimensions ci-après:

TABLEAU IIA

	Retenue au tamis à mailles de	% en poids
5	0,84	6,4
	0,50	33,5
	0,23	29,2
	0,10	17,4
	0,053	6,3
10	< 0,053	7,2

Le facteur d'égouttage des fibres est de 0,46 seconde par g.

On forme du papier à la main comme à l'exemple 1 en prenant une première fois 100% de fibres de polyéthylène et une seconde fois un mélange 50:50 de fibres de polyéthylène et de la pâte kraft blanchie décrite à l'exemple 1. Les propriétés sont les suivantes:

TABLEAU IIB

	Propriétés	100%	Mélange à 50%
20	Force, en g/m ²	63,5	63,4
	Poids spécifique, en g/cm ³	0,36	0,44
	Opacité, %	90,3	84,7
	Brillance (à l'Elrepho n°8), en %	92,2	86,0
	Longueur de rupture, en m	145	2.036
25	AKT, en g.cm/cm ²	0,06	29,8
	Liaison interne, en unités Scott	25	82
	Résistance à la déchirure, en g par 3 feuille		30

On mélange une partie des fibres avec la pâte kraft blanchie de l'exemple 1 (dans le rapport 40% de fibres de polyéthylène pour 60% de fibres kraft, sur base pondérale) et on en forme une nappe de papier sur une machine avec deux températures pour la liaison thermique comme à l'exemple 1. Les propriétés de la nappe résultante sont les suivantes:

35

804.182

TABLEAU IIC

Propriétés	Température pour la liaison thermique	
	107°C	135°C
5 Force, en g/m^2	66,6	63,3
Calibre, en mm	0,132	0,11
Poids spécifique, en g/cm^3	0,504	0,573
Résistance à la déchirure, en g/feuille	SM 23 ST 26	24 27
10 Résistance en traction, en kg/15 mm	SM 2,93 ST 1,49	3,11 1,70
Allongement, en %	SM 1,6 ST 3,5	1,7 3,8
AET, en kg.cm/cm^2	SM 0,019 ST 0,025	0,020 0,032
15 Résistance au pliage (essai MIT)	SM 3 ST 2	7 3
Raideur, en g/cm (essai Taber)	SM 1,17 ST 0,46	0,96 0,45
20 Liaison interne Scott, en $\text{kg.cm/cm}^2 \times 10^{-3}$	152	285
Lissé (essai Sheffield), en $\text{cm}^3/\text{minute}$	CT 328 CF 352	327 293
25 Porosité (essai Sheffield) en $\text{cm}^3/\text{minute}$	249	278
Absorption d'huile, en %	45	32
Colorant code, en secondes	CT 0 CF 0	2,1 1,6
Brillance (à l'Elrepho n°8), en %	85,4	80,9
30 Opacité, en %	80,4	69,1
Longueur de rupture, en m	SM 3.155 ST 1.553	3.714 1.900

EXEMPLE 3 -

On répète les opérations de l'exemple 1, si ce n'est en
35 ce qui concerne les points suivants:

a) la concentration en polyéthylène est de 80 g/litre,

b) on fait passer le mélange dans l'ajutage à raison
de 150 g par minute et

40 c) les conditions de raffinage sont les suivantes:

004100

1) la première passe est exécutée à 80-90°C avec une aissance des platines de $0,05 \pm 0,10$ cm et

2) les passes 2 à 6 sont exécutées à 20°C avec une aissance des platines de $0,05 \pm 0,10$ cm.

5 On n'ajoute pas de supplément d'alcool polyvinylique.

Les fibres résultantes présentent la répartition de dimensions ci-après:

TABLEAU IIIA

	<u>Retenue au tamis à mailles de</u>	<u>% en poids</u>
10	0,84	2,3
	0,50	21,2
	0,23	32,7
	0,10	26,2
	0,053	9,0
15	< 0,053	8,6

Le facteur d'égouttage des fibres est de 1,10 seconde par g.

On forme du papier à la main comme à l'exemple 1 en prenant une première fois 100% de fibres de polyéthylène et une
20 seconde fois un mélange 50:50 de fibres de polyéthylène et de la pâte kraft blanchie décrite à l'exemple 1. Les propriétés sont les suivantes:

TABLEAU IIIB

	<u>Propriétés</u>	<u>100%</u>	<u>Mélange à 50%</u>
25	Force, en g/m ²	62,2	62,3
	Poids spécifique, en g/cm ³	0,41	0,50
	Opacité, %	93,7	88,2
	Brillance (à l'Elrepho n°8), en %	93,7	88,4
	Longueur de rupture, en m	305	2.534
30	AET, en kg.cm/cm ²	2,4	47,6
	Liaison interne, en unités Scott	20	82
	Résistance à la déchirure, en g par feuille	5	29

On mélange une partie des fibres avec la pâte kraft
35 blanchie de l'exemple 1 (dans le rapport 40% de fibres de polyéthylène pour 60% de fibres kraft, sur base pondérale) et on en forme une nappe de papier sur une machine avec deux températures pour la liaison thermique comme à l'exemple 1. Les propriétés de la nappe résultante sont les suivantes:

40

804 182

TABLEAU IIIC

Propriétés	Température pour la liaison thermique	
	107°C	135°C
Force, en g/m^2	60,3	59,9
5 Calibre, en mm	0,130	0,113
Poids spécifique, en g/cm^3	0,461	0,504
Résistance à la déchirure, en g par feuille	SM 31	31
	ST 33	36
10 Résistance en traction, en kg/15 mm	SM 2,85	3,65
	ST 1,39	1,80
Allongement, en %	SM 1,6	1,7
	ST 3,8	3,5
AET, en kg.cm/cm^2	SM 0,019	0,025
	ST 0,027	0,034
15 Résistance au pliage (essai MIT)	SM 5	12
	ST 2	7
Raideur, en g/cm (essai Taber)	SM 1,2	1,1
	ST 0,51	0,56
20 Liaison interne Scott, en $\text{kg.cm/cm}^2 \times 10^{-3}$	147	466
Lissé (essai Sheffield), en $\text{cm}^3/\text{minute}$	CT 329	363
	CF 325	346
25 Porosité (essai Sheffield), en $\text{cm}^3/\text{minute}$	265	400
Absorption d'huile, en %	53	35
Colorant code, en secondes	CT 0	14,6
	CF 0	16,0
Brillance (à l'Elrepho n°8), en %	87,4	79,5
30 Opacité, en %	85,9	65,4
Longueur de rupture, en m	SM 3.152	4.068
	ST 1.543	2.108

EXEMPLE 4 -

Pour cet exemple, la cuve utilisée pour la préparation du mélange en vue de l'évaporation instantanée est un réacteur Benco, modèle 575 de 4 litres muni d'une chemise permettant le passage de vapeur d'eau sous une pression de $10,5 \text{ kg/cm}^2$, d'un orifice d'admission et d'un orifice de sortie pour l'azote et d'un arbre d'agitateur central actionné par l'air et muni d'un joint mécanique. On dispose une turbine de 10 cm de diamètre portant 6 pa-

004.100

5 On dispose la cuve par la Société Bench Scale Equipment Co. à en-
 viron 10,2 cm du fond de la cuve sur l'arbre et on dispose un
 agitateur à cisaillement intense à environ 8,9 cm au-dessous de la
 turbine. La cuve comprend également 4 déflecteurs verticaux équi-
 distants. On dispose dans la cuve une électrode consistant en
 un mor- eau de fil métallique soudé par une extrémité à une petite
 longueur d'un tube en verre. L'autre extrémité du fil s'enfonce
 dans un tube en acier inoxydable de 30 cm de longueur et de 6,4 mm
 10 étant unis par un raccord Swagelok. On dispose l'électrode dans
 la cuve de manière que le fil se situe au-dessus du niveau de
 l'eau dans le mélange décrit ci-après. On connecte le fil à un con-
 ducteur d'une résistance de 1 ohm.m en série avec la batterie. On
 connecte à l'autre pôle le manchon d'acier inoxydable qui est isolé d
 15 fil sur toute sa longueur d'une distance d'éclatement d'environ 15 mm.
 On détermine que le signal pour une solution saline seule est
 d'environ 140 millivolts alors que le signal pour du n-hexane seul
 est d'environ 0 à 1,0 millivolt. Une conduite de 19 mm de diamètre
 est montée à la sortie au fond de la cuve et est munie d'un
 20 clapet à bille à 5 cm au-dessous du fond de la cuve. Un ajutage
 est monté en position immédiatement adjacente au clapet à bille.
 L'ajutage consiste en un bouchon de laiton de 104 mm de longueur dans
 lequel est ménagée une chambre centrale d'un diamètre de 3,5 mm percée
 de part en part. Le bouchon de l'ajutage est inséré dans la conduite de
 25 19 mm de diamètre qui se poursuit sur une distance d'environ 30 cm au delà
 de l'ajutage et débouche dans l'atmosphère. On introduit dans la
 cuve 500 ml d'eau, 2.500 ml de n-hexane, 100 g de polyéthylène
 (vendu sous le nom de Mitsui 2200P décrit à l'exemple 1), 2 g d'alcool
 polyvinylique vendu sous le nom de Gelvatol 20-30 et 20 gouttes
 30 de chlorure de sodium aqueux à 25%. On ferme la cuve, on la purge
 à l'azote et on chauffe le contenu jusqu'à 145-150°C en faisant
 tourner l'agitateur à 650 tours par minute. On maintient le con-
 tenu de la cuve à 145-150°C pendant environ 90 minutes en vue
 d'assurer la dissolution totale du polymère. La conductivité du
 35 mélange est alors de 0,4 à 1,2 millivolt, ce qui montre que l'eau
 constitue une phase discontinue. On ouvre alors le clapet à
 bille et on fait passer le mélange dans l'ajutage cependant qu'on
 maintient constante la pression dans la cuve par addition d'azote.
 On collecte le produit fibreux par contact avec une toile métalli-
 40 que. On raffine les fibres en les faisant passer à la température

ambiante dans un raffineur à disque unique de type Sprout Wadsworth..
Pattern C-29-78-B, muni de platines de 30 cm fonctionnant à 2.800
tours par minute pour une aisance des platines de 0,05 mm en
exécutant au total 4 passes.

- 5 La répartition des dimensions des fibres est la suivante:

TABLEAU IVA

	<u>Retenue au tamis à mailles de</u>	<u>% en poids</u>
	0,84	2,2
10	0,50	18,8
	0,23	35,3
	0,10	24,6
	0,053	9,5
	< 0,053	9,6
15	Le facteur d'égouttage des fibres est de 4,3 secondes par g.	

- On forme du papier à la main comme à l'exemple 1 en prenant une première fois 100% de fibres de polyéthylène et une seconde fois un mélange 50:50 de fibres de polyéthylène et de la
20 pâte kraft blanchie décrite à l'exemple 1. Les propriétés sont les suivantes:

TABLEAU IVB

	<u>Propriétés</u>	<u>100%</u>	<u>Mélange à 50%</u>
	Force, en g/m ²	58,6	63,3
25	Poids spécifique, en g/cm ³	0,35	0,55
	Opacité, en %	95,3	89,5
	Brillance (à l'Elrepho n°8), en %	95,3	88,4
	AET, en kg.cm/cm ²	0,009	0,06
30	Liaison interne, Scott, en kg.cm/cm ² x 10 ⁻³	76,7	271,0
	Résistance à la déchirure, en g par feuille	8,8	29,6
	Résistance en traction, en kg/15 mm	0,54	3,4
	Allongement, %	3,4	3,7

35 EXEMPLE 5 -

- On répète les opérations de l'exemple 4, mais sans incorporer d'alcool polyvinylique au mélange. La conductivité du mélange est la même que dans l'exemple 4. On arrête brièvement l'agitation pour placer l'électrode et la conductivité augmente rapidement jusqu'à environ 100 millivolts ce qui dénote
40

une séparation des phases. En recommençant l'agitation, on fait...
 revenir rapidement la conductivité à une valeur de 0,4 à 1,2 mil-
 livolt. On maintient le mélange à 140°C pendant 30 minutes, puis
 on le fait passer dans l'ajutage sous une pression de régime de
 5 11,6 kg/cm². Les fibres résultantes ne peuvent être raffinées
 ni transformées en feuilles de papier à la main jusqu'à ce qu'elles
 été traitées au moyen de 1% de l'alcool polyvinylique vendu sous
 le nom de Gelvatol 20-30, sur base du poids des fibres, par incor-
 poration en suspension aqueuse. Après ce traitement, on
 10 raffine les fibres comme à l'exemple 4, les fibres présentant
 alors la répartition des dimensions ci-après:

TABLEAU 5A

	<u>Retenue au tamis à mailles de</u>	<u>% en poids</u>
	0,84	0,8
15	0,50	11,7
	0,23	34,1
	0,10	31,4
	0,053	14,0
	< 0,053	8,0
20	Le facteur d'égouttage des fibres est de 16,5 secondes par g.	

On forme du papier à la main comme à l'exemple 1 en
 prenant une première fois 100% de fibres de polyéthylène et une
 seconde fois un mélange 50:50 de fibres de polyéthylène et de la
 25 pâte kraft blanchie décrite à l'exemple 1. Les propriétés sont
 les suivantes:

TABLEAU VB

	<u>Propriétés</u>	<u>100%</u>	<u>Mélange à 50%</u>
	Calibre, en mm	5,4	4,1
30	Force, en g/m ²	59,6	59,4
	Poids spécifique, en g/cm ³	0,43	0,57
	Opacité, en %	94,8	89,4
	Brillance (à l'Elrepho n°8), en %	94,3	89,0
	AET, en g.m/m ²	27,6	44,4
35	Liaison interne, en unités Scott	60	102
	Résistance à la déchirure, en g par feuille	16,0	33,0
	Résistance en traction, en g/cm	567	1.915
	Allongement, en %	6,0	3,4
40	Longueur de rupture, en m	955	3.255

004 132

EXEMPLE 6 -

- On répète les opérations de l'exemple 4 en prenant du polypropylène d'une viscosité intrinsèque de 1,7 dl/g (vendu sous le nom de Profax 6301 par la Société Hercules). Au cours d'un essai, on prend un mélange contenant 500 ml d'eau, 2,500 ml de n-hexane, 200 g de polypropylène et 2 g de l'alcool polyvinylique vendu sous le nom de Gelvatol 20-30. On chauffe ce mélange à 140°C et on le maintient à cette température pendant 1 heure avant l'évaporation instantanée. On exécute un second essai identique au premier, mais en prenant le polypropylène à raison de 100 g. On exécute un troisième essai identique au second, mais en élevant la température du mélange à 175-180°C avant l'évaporation instantanée. Dans tous les cas, on obtient un produit fibreux.

15 EXEMPLE 7 et EXEMPLE DE COMPARAISON -

- On exécute deux essais en vue de comparer le produit fibreux obtenu conformément à l'invention (essai 1) et le produit fibreux obtenu dans des conditions équivalentes si ce n'est que le mélange soumis à l'évaporation instantanée comprend l'eau comme phase continue (essai 2).

- Pour ces deux essais, on recourt à une cuve de 10 litres munie d'une chemise permettant le passage de vapeur d'eau, d'une admission et d'une sortie pour l'azote, d'une électrode pour la mesure de la conductivité et d'un arbre d'agitateur vertical central muni d'un joint mécanique. On dispose sur l'arbre à 5 cm à partir du fond de la cuve une turbine à pales obliques exerçant une aspiration vers le haut d'un diamètre de 10 cm. On place sur l'arbre à 15 cm et à 25 cm respectivement au-dessus du fond de la cuve deux agitateurs à pales droites d'un diamètre de 10 cm. On dispose sur l'arbre à 36 cm et 46 cm respectivement du fond de la cuve une turbine à pompage vers le bas d'un diamètre de 10 cm et une turbine à pompage vers le bas d'un diamètre de 7,5 cm. Trois déflecteurs verticaux sont placés en position radiale équidistante à l'intérieur de la cuve.

- Cet agencement permet l'agitation de l'ensemble du mélange et évite la présence de régions à faible agitation, ce qui encouragerait l'établissement d'une phase aqueuse continue.

- A la sortie du fond de la cuve est montée une conduite d'un diamètre de 19 mm portant un clapet à bille de 19 mm situé à 5 cm au-dessous du fond de la cuve. En position immédiate-

304.180

ment adjacente au clapet à bille est monté un ajutage consistant en un bouchon de laiton d'une longueur de 28 mm muni d'une chambre centrale d'un diamètre de 1,78 mm percée de part en part. On insère le bouchon de l'ajutage dans une conduite de 2,5 m de long et de 19 mm de diamètre intérieur qui débouche dans un réservoir maintenu sous la pression atmosphérique pour l'évaporation instantanée.

Au cours des deux essais, on recourt aux mêmes composés de départ pour la formation du mélange destiné à l'évaporation instantanée, à savoir à 4.800 ml de n-hexane, à 384 g de polyéthylène (vendu sous le nom de Mitsui Hyzex 5000P, d'une viscosité intrinsèque de 2,0) à 3.200 ml d'eau et à 7,7 g de l'alcool polyvinylique hydrolysé à 88% et d'un poids moléculaire de 10.000 vendu sous le nom de Gelvatol 20-30. Cependant, le mode de préparation du mélange pour l'évaporation instantanée est différent pour les deux essais.

Pour l'essai 1, c'est-à-dire l'exemple de l'invention, on introduit d'abord dans la cuve le solvant et le polymère, puis on ferme la cuve et on la purge à l'azote avant de chauffer le contenu jusqu'à environ 144°C et de le maintenir à cette température pour une vitesse de l'agitateur de 1000 tours par minute pendant environ 2 heures en vue de la dissolution complète du polymère. On dissout alors l'alcool polyvinylique dans l'eau dans une cuve distincte et on chauffe cette solution jusqu'à environ 144°C. On introduit alors la solution chauffée sous pression dans la cuve contenant la solution chauffée de polymère à raison d'environ 500 ml par minute. Cette addition lente et progressive assure que l'eau subsiste comme phase dispersée dans le mélange. Durant l'introduction de l'eau contenant l'alcool polyvinylique, la vitesse de l'agitateur dans la cuve contenant la solution de polymère est maintenue à 1.000 tours par minute. On poursuit l'agitation de ce mélange pendant 15 minutes, puis on mesure la conductivité qui se trouve être essentiellement de 0 millivolt, ce que montre que l'eau constitue une phase discontinue.

Pour l'essai 2 ou exemple de comparaison, on prépare le mélange destiné à l'évaporation instantanée comme décrit à l'exemple 1, c'est-à-dire qu'on introduit dans la cuve utilisée pour l'essai 1 tous les constituants à la température ambiante, puis qu'on chauffe le mélange et qu'on l'agite à la même vitesse que pour l'essai 1 en vue de la dissolution du polymère et de la dispersion de l'eau contenant l'alcool polyvinylique. Après

804.100

agitation à 110-140°C pendant 2 heures, on mesure la conductivité du mélange qui se révèle être de plus de 100 millivolts, ce qui montre que l'eau constitue la phase continue et la solution de polymère, la phase discontinue.

- 5 Pour chacun des essais 1 et 2, on chauffe alors le mélange formé comme décrit à 144°C et on le soumet à l'évaporation instantanée à cette température et sous une pression de 11,2 kg/cm² au manomètre comme décrit à l'exemple 4 et on raffine le produit de l'évaporation instantanée dans l'appareillage de l'exemple 4,
- 10 si ce n'est que les platines du raffineur utilisées sont des platines de type Sprout Waldron pattern P-29-76-B. On exécute le raffinage pour une consistance d'environ 3% dans l'eau. L'aisance entre les platines est indiquée ci-après: première passe 6,4 mm, seconde passe 0,6 mm, troisième passe 0,3 mm, quatrième passe
- 15 et passessuivantes 0,05 mm. On raffine de la sorte le produit de l'évaporation instantanée de chaque essai jusqu'à ce que les fibres atteignent une longueur de fibres classifiées d'environ 1,2 mm. On raffine alors une partie du produit de chacun des essais davantage par ce mode opératoire en vue d'obtenir des fi-
- 20 bres présentant une longueur de fibres classifiées d'environ 0,8 mm. On mesure et on compare les propriétés de ces produits fibreux ainsi que de feuilles de papier à la main qui en sont faites comme décrit à l'exemple 1:

804 183

AB.MJ. JL.30

F° A 21546

TABLEAU VIIA

Propriétés des fibres

Propriété	Produits d'une longueur de fibres classifiées de 0,8 mm environ		Produits d'une longueur de fibres classifiées de 1,2 mm environ	
	Essai 1	Essai 2	Essai 1	Essai 2
Longueur de fibres classifiées, en mm	0,78	0,88	1,17	1,16
Fractions de fibres				
% sur le tamis à mailles de 0,84	1,6	0,8	14,9	6,9
% sur le tamis à mailles de 0,50	21,0	25,4	31,6	41,3
% sur le tamis à mailles < 0,10	23,0	17,8	14,2	12,2
Finesse, en décitex	12,6	10,9	13,7	19,5
Surface spécifique, en m ² /g	9,48	8,64	8,94	8,64
Facteur d'égouttage, en secondes/g	31,6	9,2	16,2	6,7

000000

TABLEAU VIIB

Propriétés du papier à la main

Propriété	Papier à la main à 100% de fibres de polyéthylène d'une LFC d'environ 0,8 mm		Papier à la main à 100% de fibres de polyéthylène d'une LFC d'environ 1,2 mm		Papier à la main à 50% de fibres de polyéthylène d'une LFC d'environ 0,8 mm et 50% de fibres kraft blanches		Papier à la main à 50% de fibres de polyéthylène d'une LFC d'environ 1,2 mm et 50% de fibres kraft blanches	
	Essai 1	Essai 2	Essai 1	Essai 2	Essai 1	Essai 2	Essai 1	Essai 2
Poids spécifique, en g/m ²	0,484	0,407	0,416	0,381	0,604	0,549	0,539	0,518
Résistance à la déchirure, en g par feuille	48,0	22,4	47,2	23,2	40,8	35,2	48,8	35,2
Longueur de rupture, en m	1,855	859	1,346	758	2,914	2,621	2,763	2,505
Allongement, %	18,8	9,5	13,0	8,6	3,6	3,6	3,0	3,4
AET, en kg.cm/cm ²	0,169	0,042	0,087	0,029	0,044	0,04	0,036	0,036
Liaison interne, en unités Scott métriques	153	105	102	110	171	169	173	172

LFC = longueur de fibre classifiées

004 100

La comparaison des propriétés des fibres et des propriétés des papiers à la main formés des fibres des essais 1 et 2 raffinés jusqu'à essentiellement la même longueur de fibres classifiés fait ressortir nettement que les fibres obtenues conformément à l'invention (essai 1) ont une qualité beaucoup supérieure à celle des fibres préparées par évaporation instantanée d'un mélange comparable dans lequel l'eau constitue la phase continue (essai 2). Le facteur d'égouttage des produits fibreux obtenus par l'invention est beaucoup plus élevé et il en est ainsi des propriétés de résistance des papiers à la main formés à partir de ces fibres. On observe également que les faisceaux de fibres et fragments de polymère dans ces produits sont présents en une quantité acceptablement faible.

REVENDICATIONS.

- 1 - Procédé pour former des fibres polymères, suivant le-
quel on forme d'abord un mélange contenant de l'eau, le polymère
et un liquide organique propre à dissoudre ou à gonfler le polymère,
5 puis on soumet le mélange à une évaporation instantanée depuis une
zone à pression élevée jusque dans une zone à moindre pression de
manière que le liquide organique s'évapore et que le polymère pré-
cipite sous forme de fibres, caractérisé en ce qu'on mélange l'eau
avec le polymère et le liquide organique de manière à disperser
10 l'eau à l'état de gouttelettes dans une phase continue qui comprend
le polymère et le liquide organique.
- 2 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en
ce qu'on dissout le polymère dans le solvant et on disperse l'eau
dans la solution.
- 15 3 - Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé
en ce qu'on incorpore l'eau dans le mélange à raison de moins de 30%
du volume de celui-ci.
- 4 - Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce
qu'on incorpore l'eau dans le mélange à raison de 30% ou davantage
20 du volume de celui-ci et en quantité telle que l'eau pourrait con-
stituer la phase continue et on agite une solution du polymère dans
le liquide organique, cependant qu'on ajoute l'eau à la solution
à une allure lente.
- 5 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications
25 précédentes, caractérisé en ce qu'on incorpore en outre au mélange
un agent au moins partiellement soluble dans l'eau pour la disper-
sion des fibres à former, à raison d'environ 0,1 à 15% du poids du
polymère.
- 6 - Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en
30 ce que l'agent dispersant est principalement hydrophile.
- 7 - Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en
ce que l'agent dispersant est un alcool polyvinylique d'un degré
d'hydrolyse de plus d'environ 77%, présentant une viscosité en solu-
tion aqueuse à 4% à 20% de plus d'environ 2 centipoises.
- 35 8 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications
précédentes, caractérisé en ce que le polymère est un polymère au
moins partiellement cristallin qui est présent à raison d'environ
2 à 30% du poids total du solvant et du polymère.
- 9 - Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en
40 ce que le polymère est une polyoléfine.

10 - Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce que la polyoléfine est un polyéthylène ou polypropylène d'une viscosité intrinsèque de plus d'environ 0,7 dl/g, qui est présent à raison d'environ 5 à 15% du poids du solvant.

11.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le solvant a un point d'ébullition, sous la pression régnant dans la zone de moindre pression, qui est inférieur à l'intervalle de fusion du polymère.

12.- Procédé suivant la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce qu'on chauffe le mélange jusqu'à environ 120 à 160°C.

13.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on soumet le mélange à une évaporation instantanée au second stade à une température supérieure à la température de dissolution à l'état fondu de la polyoléfine, mais inférieure à la température critique du solvant et inférieure à la température de décomposition de la polyoléfine, sous la pression spontanée ou une pression supérieure.

14.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que

A. on forme une solution comprenant :

(1) une polyoléfine au moins partiellement cristalline et

(2) un solvant organique sensiblement non miscible à l'eau

pour la polyoléfine, à raison de 70 à 98% du poids total de la polyoléfine et du solvant,

B. on ajoute de l'eau à cette solution à une température supérieure à la température de dissolution à l'état fondu de la polyoléfine et à raison de 30 à 70% du volume du mélange, en maintenant la solution sous une agitation suffisante pour disperser l'eau sous forme d'une phase dispersée,

C. on maintient le mélange résultant sous agitation à une température supérieure à la température de dissolution à l'état fondu et sous la pression spontanée ou une pression plus élevée, et

D. on fait passer le mélange à travers un ajutage jusque dans une zone de moindre pression.

Bruxelles, le 29 août 1973
P. Pon de: CROWN ZELLERBACH INTERNATIONAL INC.
OFFICE KIRKPATRICK.C.T.PLUCKER

